

УДК 502.37:66.094.941:661.16

¹А.П. Ранський, д.х.н., проф.²Р.В. Петрук, асп.

ПОВНИЙ ЛУЖНИЙ ГІДРОЛІЗ НЕКОНДИЦІЙНОГО ПЕСТИЦИДНОГО ПРЕПАРАТУ ДИМЕТОАТ З ОТРИМАННЯМ ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНИХ ПРОДУКТІВ

Вінницький національний технічний університет

¹E-mail: ranskyi@gmail.com²E-mail: prroma@mail.ru

Наведено результати дослідження лужного гідролізу пестицидного препарату диметоат. Розглянуто результати оптимізації умов отримання кінцевого ортофосфату натрію. Змодельовано залежність проходження реакції від часу.

Ключові слова: диметоат, лужний гідроліз, реагентна переробка, фосфоровмісні пестицидні препарати.

Постановка проблеми

В Україні щороку накопичується значна кількість високотоксичних промислових органічних відходів, до складу яких відносяться непридатні до використання і заборонені до застосування пестицидні препарати (ПП).

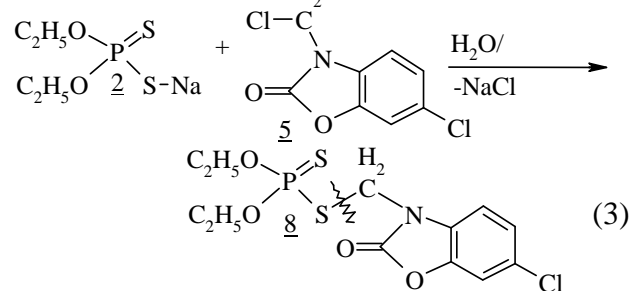
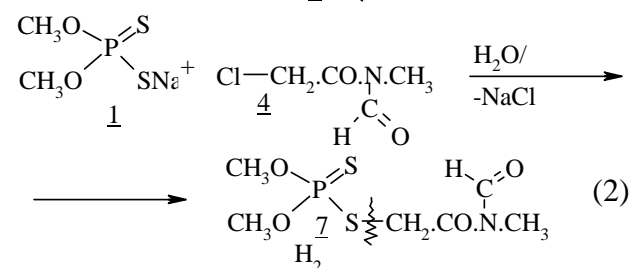
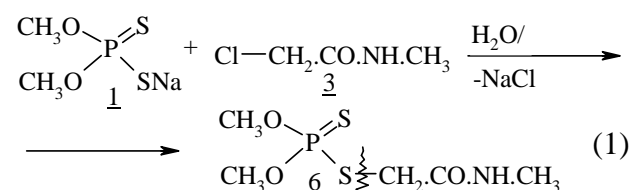
У світовій практиці найбільш поширеним є метод термічного знешкодження ПП, який у технологічному відношенні є найбільш простим та дослідженим [1–3]. Але первинна простота технологічного процесу термічного знешкодження ПП різко ускладнюється в ході вирішення питань з очищення вторинних газових викидів, що при цьому утворюються. Вартість цієї операції становить 40 % вартості всього технологічного процесу термічного знешкодження.

Ураховуючи дефіцит органічної сировини в Україні, запропонована альтернативна термічному знешкодженню технологія реагентної переробки фосфоровмісних пестицидів (ФОП) зі збереженням хімічної структури модифікованих діючих речовин та їх наступним корисним використанням [4].

Аналіз досліджень і публікацій

Під час виконання цих робіт використовували дані заключної стадії синтезу ФОП [5], а також фундаментальні адитивні властивості хімічних зв'язків в органічних молекулах [6].

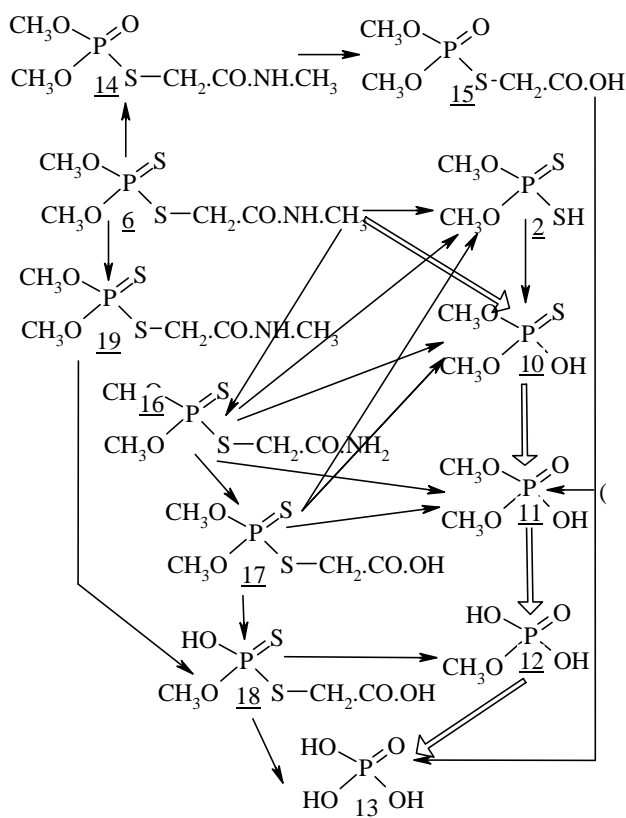
Так, синтез деяких ФОП 6–8 можна зобразити схемами:



Наведені реакції (1)–(3) вказують на те, що синтез таких ФОП відбувається взаємодією диалкілдитіофосфату натрію (1, 2) з відповідними хлорвмісними складовими (3–5) у водно-органічних розчинах з утворенням кінцевих інсектоакарицидів (диметоат-6, антіо-7 та фозолон-8).

У роботі [6] припущено, що лужний гідроліз на першій стадії буде проходити по зв'язку Сульфур-Карбон досліджених фосфоромісних ПП.

Додаткове підтвердження цих теоретичних узагальнень отримано у ході аналізу опублікованих даних фірми «BASF AG» (м. Леверкузен, Німеччина) стосовно метаболізму (*in vivo*) інсектициду диметоат:



При цьому кінцевим продуктом метаболізму проміжних сполук **9**, **16**, **19**, як і у нашому випадку, є ортофосфорна кислота **13**.

Мета роботи – дослідити повний лужний гідроліз ПП диметоат, підтвердити можливість проходження аналогічних хімічних перетворень при реагентному знешкодженні ФОП (*in vitro*) порівняно з метаболізмом таких сполук в живих тканинах (*in vivo*).

Експериментальна частина

Об'єктом для дослідження лужного гідролізу взято некондиційний ФОП диметоат, який в Україні продається під назвою Бі-58 (0,0-диметил-S- (N- метилкарбомойл-метил)-

дітіофосфат), вироблений хімічною фірмою BASF (ТОВ «БАСФ Т.О.В.», Київ), кінцева дата споживання якого закінчилась у 2008 р.

Хід реакції контролювали за допомогою ТШХ (silufiol UV-254, елюент толуол+ етанол + оцтова кислота = 7:1:0.1, проявляли в парах I_2) та якісних реакцій на іони S^{2-} (розчин $Pb(OAc)_2$ на фільтрувальному папері) і PO_4^{3-} (утворення подвійної солі $NH_4PO_4MoO_3$), відбираючи проби кожні 30 хв [7].

Карбон у складі синтезованих сполук визначали на аналізаторі Carbo Erba, а на метали – на атомно-абсорбційному спектрофотометрі С-115 ПКРС та С-115 М1 з приставкою КАС 120.1.

Гідроліз ПП диметоат проводили в тригорлому реакторі, обладнаному механічною мішалкою, зворотним холодильником Лібіха та крапельною воронкою або лінією подачі інертного газу N_2 на стадії перетворення $Na_2S \rightarrow H_2S$ для примусового вилучення останнього з реактора утворення натрій ортофосфату (рис. 1).

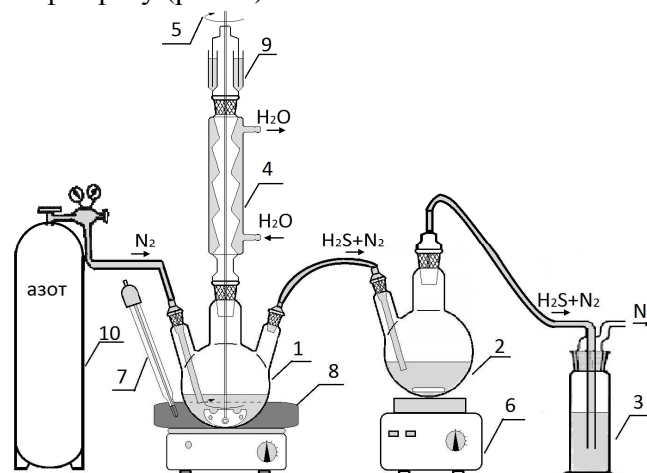


Рис.1 Лабораторна установка для дослідження лужного гідролізу пестицидного препарату Бі-58 (диметоат):

- 1 – реактор лужного гідролізу;
- 2 – реактор утворення сульфідів міді CuS ;
- 3 – поглинальна склянка для уловлювання залишкових кількостей («хвостів») H_2S (колба Дрекслея);
- 4 – зворотний холодильник Лібіха;
- 5 – перемішувач;
- 6 – магнітна мішалка;
- 7 – контактний термометр;
- 8 – нагрівальна баня;
- 9 – гідрозатвор;
- 10 – балон з азотом

Таблиця 1

Вихід Na_3PO_4 залежно від умов проведення лужного гідролізу ПП диметоат

Масова концентрація NaOH, %	Умови проведення реакції		Вихід Na_3PO_4 , % мас
	τ , хв	t , °C	
15	120	85	36,24
15	150	85	37,02
15	180	85	37,34
15	210	85	37,40
15	120	105	87,15
15	150	105	87,56
15	180	105	87,74
15	210	105	87,78
20	120	85	44,35
20	150	85	44,53
20	180	85	45,12
20	210	85	45,16
20	120	105	85,14
20	150	105	90,42
20	180	105	91,06
20	210	105	91,08
30	120	85	39,40
30	150	85	40,12
30	180	85	40,36
30	210	85	40,48
30	120	105	86,96
30	150	105	87,56
30	180	105	87,88
30	210	105	88,01

Примітка. Масова концентрація диметоату дорівнює 40 %, ПП: NaOH=1:7

Реактор 1 мав зовнішній обігрів за допомогою бані з теплоносієм та контактним термометром для автоматичного регулювання температури.

Для отримання натрій ортофосфату у тригорлий реактор завантажили 52,5 мл (0,1 моль) 40%-ного розчину пестицидного препарату Бі-58. Далі, поступово перемішуючи, добавляли 140 мл водного 20%-ного розчину NaOH (0,7 моль) та витримували реакційну масу протягом 3,0–3,5 год за температури 95–98 °C.

Реакційну масу розділяли на ділильній воронці на два прошарки:

- органічний (верхній), що має яскравосиній колір, густіший;
- водний (нижній) що має світлоблакитний колір.

Водну фазу охолоджували та отримували сіро-білий осад натрій ортофосфату.

Осад виділяли фільтруванням на фільтрі Шота та промивали холодною (5°C) водою.

Вихід становив 14,92 г (91,06 % мас).

Залежно від умов проведення лужного гідролізу ФОП диметоат вихід натрій ортофосфату коливався в межах 36,24–91,06 % мас. (табл. 1).

Для отримання купрум (II) сульфіді після стадії синтезу натрій ортофосфату реакційну масу підкисляли хлороводневою кислотою до pH=1-2, подавали інертний газ N_2 , інтенсивно перемішуючи її якірною мішалкою та примусово відділяли сірководень.

Сірководень барботували в 160 мл 20%-ного розчину $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, який попередньо був завантажений у реактор 2 (рис. 1).

Реакцію утворення сульфіді міді (II) проводили, інтенсивно перемішуючи реакційну масу магнітною мішалкою.

Для більш повного вилучення сірководню після реактора 2 в загальній схемі використовували колбу Дрекселя 3.

Реакцію утворення сульфіді міді (II) вважали закінченою за відсутності якісної реакції на сірководень нітрату свинцю (II) в газовому потоці N_2 після реактора 3.

Утворений чорний осад в реакторах 2 і 3 об'єднували, фільтрували, промивали водою та висушували на повітрі. Вихід становив 18,33 г (95,86 % мас.).

Вихід та фізико-хімічні властивості інших сульфідів металів наведено в табл. 2.

Для отримання купрум(II)амоній ортофосфату у тригорлий реактор завантажували 52,5 мл (0,1 моль) 40%-ного розчину пестицидного препарату Бі-58. Далі, поступово перемішуючи, добавляли 140 мл водного 20%-ного розчину NaOH (0,7 моль) та витримували реакційну масу протягом 3,0–3,5 год за температури 95–98 °C.

Таблиця 2

Фізико-хімічні характеристики сульфідів металів

Сполука	Мол. маса, г/моль	Колір	t _{пл} , °C	S, %	M, %	Вихід, % мас
CuS	95,61	Чорний	>200	$\frac{63,70}{66,46}$	$\frac{32,14}{33,53}$	95,86
ZnS	97,47	Білий	Розкл.	$\frac{63,08}{67,10}$	$\frac{30,92}{32,89}$	94,02
NiS	90,75	Чорний	>200	$\frac{63,63}{64,66}$	$\frac{34,76}{35,33}$	98,41
CoS	90,99	Чорний	>200	$\frac{64,61}{64,76}$	$\frac{35,12}{35,2}$	99,77

Примітка. Чисельник – знайдено; знаменник – визначено.

Реакційну масу підкисляли хлороводною кислотою до pH=1-2 та примусово віддаляли сірководень, подаючи інертний газ N₂, як у попередньому синтезі.

Після повного вилучення сірководню реакційну масу розділяли на ділільній і до нижнього (водного) прошарку без охолодження при перемішуванні послідовно добавляли 35 мл (0,1 моль) 10%-ного водного розчину амоніаку та 40 мл (0,1 моль) 40%-ного розчину CuSO₄.

Реакційну суміш перемішували протягом 5 хв та відстоювали при кімнатній температурі 4,0 год, відділяли осад декантацією, фільтрували та висушували на повітрі.

Вихід становив 17,4 г (98,2 % мас). Вихід та фізико-хімічні характеристики інших подвійних солей ортофосфорної кислоти наведено в табл. 3.

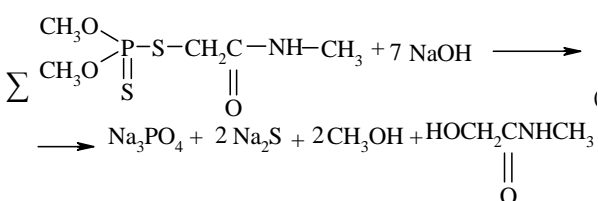
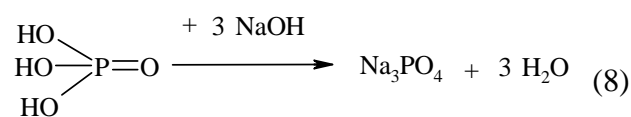
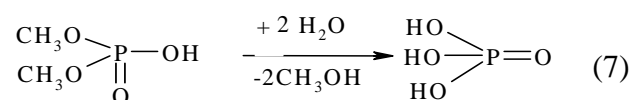
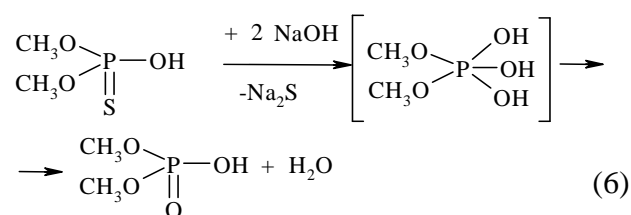
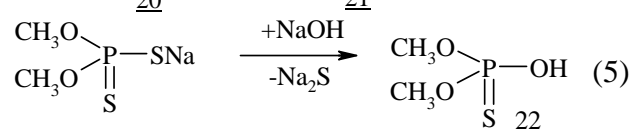
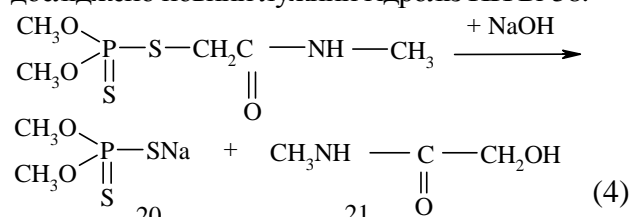
Для отримання суміші купрум (II) сульфід та купрум (II) амоній ортофосфату у тригорлий реактор завантажували 52,5 мл (0,1 моль) 40%-ного розчину пестицидного препарату Бі-58. Далі поступово, перемішуючи, добавляли 140 мл водного 20%-ного розчину NaOH (0,7 моль) та витримували реакційну масу протягом 3,0–3,5 год за температури 95–98 °C. Після цього в реакційну масу без охолодження, перемішуючи, послідовно добавляли 120 мл (0,3 моль) 40%-ного водного розчину CuSO₄ та 35 мл (0,1 моль) 10%-ного водного розчину амоніаку.

Реакційну масу перемішували протягом 5 хв, охолоджували, фільтрували та виділяли суміш солей CuS+CuNH₄PO₄.

Вихід становив 35,67 г (96,98 % мас.).

Результати дослідження

На підставі загальних теоретичних передбачень про реакційну спроможність органічних сполук [8] та фундаментальні адитивні властивості хімічних зв'язків в органічних молекулах [6] досліджено повний лужний гідроліз ПП Бі-58:



Таблиця 3

Фізико-хімічні характеристики подвійних солей ортофосфорної кислоти загальної формули MNH_4PO_4

Сполука	Мол. маса	Колір	$t_{пл}, ^\circ C$	P, %	N, %	M, %	Вихід, % мас
$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$	245, 40	Білий	Розкл.	$\frac{12,23}{12,61}$	$\frac{5,39}{5,70}$	$\frac{9,21}{9,91}$	98,0
$MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$	155, 35	Білий	Розкл.	$\frac{19,44}{19,93}$	$\frac{8,80}{9,01}$	$\frac{14,93}{15,65}$	98,1
$FeNH_4PO_4 \cdot H_2O$	186, 88	Зелений	>200	$\frac{15,95}{16,57}$	$\frac{7,03}{7,49}$	$\frac{28,05}{29,89}$	98,3
$ZnNH_4PO_4 \cdot H_2O$	196, 45	Білий	>200	$\frac{15,14}{15,76}$	$\frac{6,76}{7,13}$	$\frac{31,93}{33,29}$	96,6
$MnNH_4PO_4 \cdot H_2O$	186, 02	Рожевий	Розкл.	$\frac{16,32}{16,64}$	$\frac{7,17}{7,52}$	$\frac{28,56}{29,53}$	98,0
$CuNH_4PO_4 \cdot H_2O$	194, 57	Блакитний	>200	$\frac{15,83}{15,91}$	$\frac{6,85}{7,19}$	$\frac{32,08}{32,66}$	98,2
$CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$	189, 97	Фіолетовий	>200	$\frac{16,01}{16,30}$	$\frac{7,03}{7,36}$	$\frac{30,67}{31,03}$	99,2
$HgNH_4PO_4 \cdot H_2O$	331, 61	Жовтий	Розкл.	$\frac{8,76}{9,34}$	$\frac{3,99}{4,22}$	$\frac{60,03}{60,48}$	98,8
$NiNH_4PO_4 \cdot H_2O$	189, 71	Зелений	Розкл.	$\frac{15,87}{16,32}$	$\frac{7,14}{7,38}$	$\frac{30,27}{30,93}$	96,5

Примітка. Чисельник – знайдено, знаменник – визначено.

Гідроліз ПП Бі-58 [реакції (4)–(8)], очевидно, можна розглядати, виходячи зі стійкості хімічних зв'язків $P=S$ ($P-S$), та $P=O$ ($P-O$), відповідно у вихідній молекулі 0,0-диметил-*S*-(*N*-метилкарбомойл) дитіофосфату (сполука б) та гідролізованій її формі у вигляді натрієвої солі 0,0 – диметил-дитіофосфатної кислоти (сполука 23), використовуючи значення для енергії дисоціації та довжини зв'язків цих сполук (табл. 4, 5).

Наведені в табл. 4 дані енергії дисоціації зв'язків $P=O$ та $P=S$ вказують на те, що останні мають набагато менші значення, тобто у випадку гідролізу сполуки б утворюється сполука 23 зі збільшенням енергії зв'язку $P=O$ в межах 226–251 кДж /моль [9].

Молекула стає більш стабільною. Такі ж висновки можна зробити, аналізуючи зміну довжини зв'язків $P-S$ і $P-O$, у випадку деяких сполук фосфору та Сульфору [9;10].

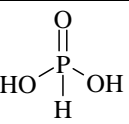
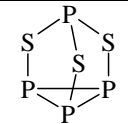
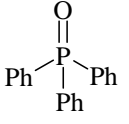
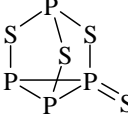
Таблиця 4

Енергія дисоціації зв'язків $P=O$ та $P=S$ в органічних сполуках, кДж/моль

Сполука	$D_{P=O}$	Сполука	$D_{P=S}$
$Cl_3P=O$	535,55	$Cl_3P=S$	292,88
$(C_2H_5O)_3P=O$	631,79	$(C_2H_5O)_3P=S$	380,74
$(C_3H_7O)_3P=O$	610,87	$(C_3H_7O)_3P=S$	384,93

Таблиця 5

Довжина зв'язків $P-O$ та $P-S$ в сполуках фосфору, нм

Сполука	$P-O$	$P=O$	Сполука	$P-S$	$P=S$
	0,154	0,147		0,208	–
	–	0,145		0,209	0,195

Зв'язки P=O та P–O значно коротші за зв'язки P=S та P–S, що, в свою чергу, вказує на те, що 3d-орбіталі фосфору більш ефективно перекриваються з р_π-орбіталями Оксигену, ніж у випадку Сульфуру.

Зміна величини заряду на атомі фосфору, що викликана замісниками, суттєво впливає на властивості d-орбіталей або на р_π-d_π-спряження, наприклад, з двома р_π-орбіталями Оксигену.

Таким чином, ступінь d_π-орбітальної участі залежить від часткової віддачі електронів з р_π-орбіталі Оксигену або Сульфуру до атома фосфору, а міцність утвореного зв'язку буде визначатись інтегралом перекривання, тобто в першому наближенні енергією дисоціації (табл. 4) або довжиною зв'язку (табл. 5).

Вихід натрій ортофосфату від умов проведення реакції (табл. 1) вказує на ефективність проведення гідролізу ПП Бі-58.

Установлено, що Na₃PO₄ утворюється з максимальним виходом при співвідношенні ПП Бі-58 – NaOH= 1:7, при концентрації 0,0-диметил-S-(N-метилкарбомойлметил) дитіофосфату 40 % в препаративній формі, концентрації NaOH 20 % мас., часу реакції 3,0–3,5 год та температурі реакції 100–105 °С.

Залежність оптимізації утворення фосфат-іонів від часу проведення реакції показано на рис.2, а тривимірною інтерпольованою та

апроксимована карта поверхні утворення фосфат-іонів від температури та часу реакції гідролізу – на рис. 3.

Графічна залежність (рис. 2, 3) вказує на те, що у відпрацьованих умовах лужний гідроліз ПП Бі-58 проходить на 90–95 %. При цьому інтерполяцію та апроксимацію проводили за допомогою програмного пакета MathCad 2000.

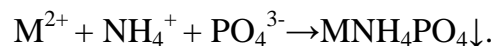
Математична залежність виражається функцією:

$$f(t)=35 \log(t)+73,$$

де t – час, хв.

Виходячи з концепції поводження з токсичними відходами, включаючи і пестицидні препарати [10; 11], гідроліз ПП Бі-58 проводили з урахуванням можливого корисного використання кінцевих продуктів процесу.

Подвійні солі металамоній ортофосфату отримували за схемою



Отримані подвійні металамоній ортофосфати можуть ефективно використовуватись у сільському господарстві як мікродобрива, подібно до препарату РЕКОМ (Міком) [4].

Фізико-хімічні характеристики синтезованих підвійних металамонієвих ортофосфатів наведено в табл. 3.

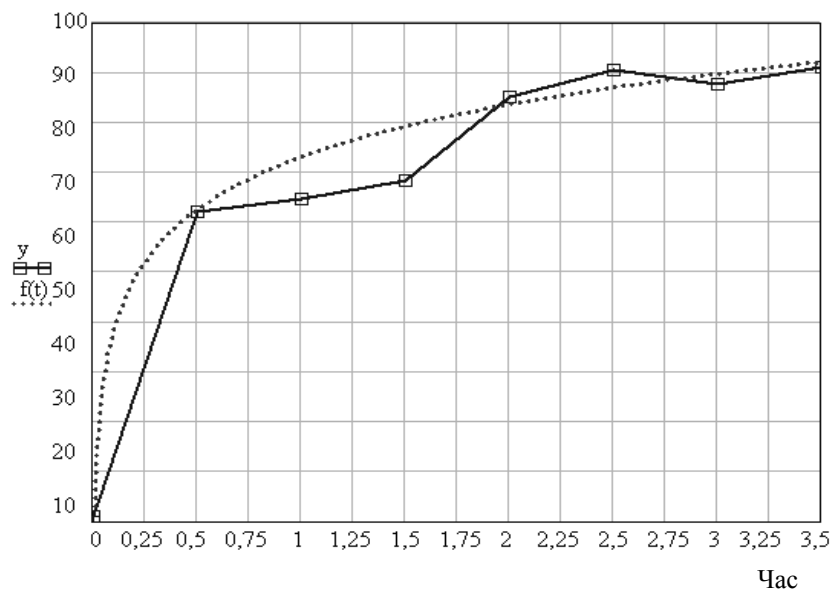


Рис. 2. Залежність утворення фосфат-іонів при лужному гідролізі ПП диметоат від часу реакції за T = 100 °С

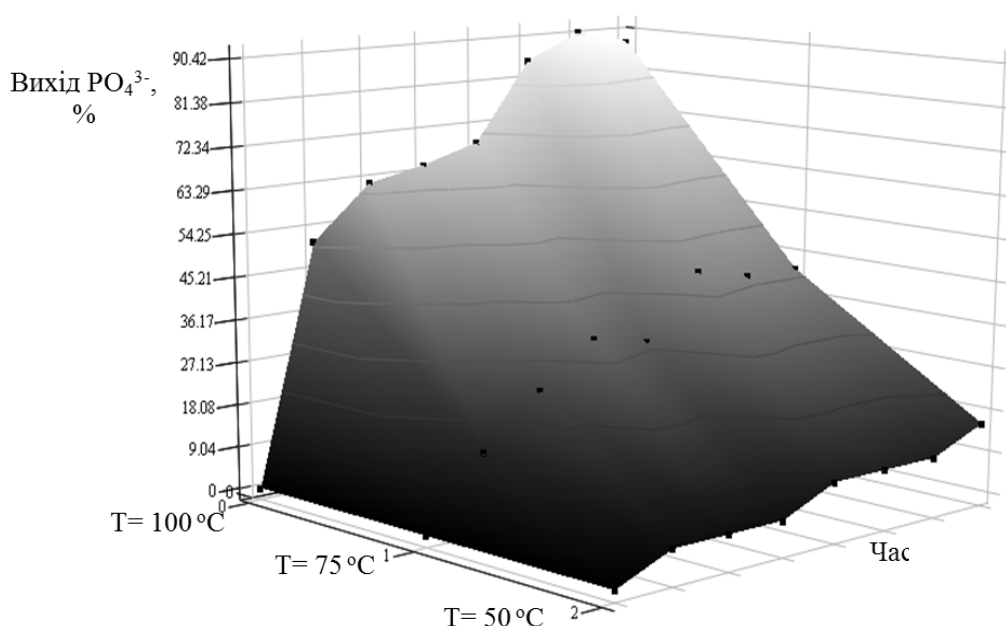
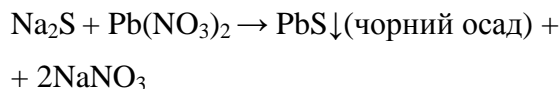
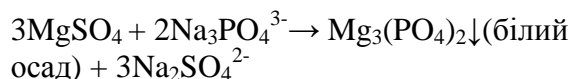


Рис.3. Карта поверхні утворення-фосфат іонів при лужному гідролізі ПП диметоат від температури та часу реакції

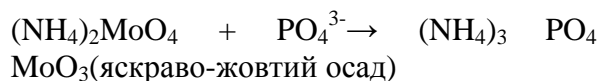
Аналітичний контроль реакції проводили за допомогою якісних реакцій на сульфід-іон:



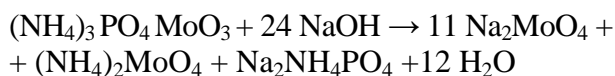
При цьому фіксували утворення чорного осаду сульфиду свинцю. Якісна реакція на фосфат-іони стосувалась утворення нерозчинних солей:



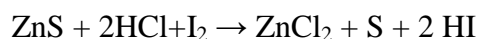
Кількісне визначення вмісту фосфат-іонів PO_4^{3-} проводили методом амоній-молібдатного кислотного-основного титрування:



Далі до отриманого яскраво-жовтого осаду додавались надлишок NaOH до розчинення осаду і відтитровувався луг кислотою HCl в присутності фенолфталеїну:



Кількісне визначення вмісту сульфідів S^{2-} проводили методом йодометричного титрування:



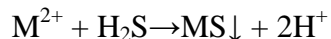
Надлишок йоду відтитровувався $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Для осадження сполук аніонів S^{2-} та PO_4^{3-} використовували $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Зазначені аніони утворюють стійкі осади ZnS та $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$.

Відібрані в процесі гідролізу проби по 5 мл досліджувалися на вміст фосфат-іонів, оскільки їх концентрація є маркером повноти проходження реакції.

Кожна з проб піддавались титрометричному аналізу. Дані визначення наведено в табл. 6.

У металургійній промисловості та машинобудуванні знайшли широке використання сульфідів металів (дисульфід молібдену, полісульфіди мід (II) та інші сполуки), тому при розділенні реакційної маси був досліджений синтез сульфідів металів за схемою:



Фізико-хімічні характеристики синтезованих сполук загальної формули MS наведено в табл. 2.

Висновки

1. Досліджено повний лужний гідроліз некондиційного ПП Бі-58.

Таблиця 6

Залежність часу перебігу реакції від її виходу

Час, хв	0	30	60	90	120	150	180	210
Вихід, %	0	62,04	64,57	68,2	85,14	90,42	87,56	91,06

2. Установлено оптимальні технологічні параметри гідролізу ПП Бі-58 та утворення неорганічних солей як кінцевих продуктів реакції:

- натрій ортофосфату;
- металамоній ортофосфату;
- сульфід металу.

3. Запропоновано використання синтезованих сполук у сільському господарстві, металургії та машинобудівній промисловості.

Література

1. *Богушевская К. К.* Термические методы обезвреживания отходов / К. К. Богушевская, Г. П. Беспаятный. – Л.: Химия, 1975. – 176 с.
2. *Ранский А.П.* Термическое обезвреживание непригодных пестицидных препаратов / А.П. Ранский, М.В. Герасименко, Р.В. Петрук // Химия ксенобионтиков. Собр. общ. III. Вопросы химии и химической технологии. – 2008. – №2. – С. 65–71.
3. *Сучасні екологічно чисті технології знезараження непридатних пестицидів* / під ред. В.Г. Петрука. – Вінниця: УНІВЕРСУМ-Вінниця, 2003. – 254 с.
4. *Хареба О.В.* Вплив комплексного мікродобрива міком на врожайність та якість огірка за вирощування в плівкових теплицях / О.В. Хареба // Наук. доп. НУБіП України. – 2011. – Вип. 2.
5. *Днепровский А.С.* Теоретические основы органической химии / А.С. Днепровский, Т.Н. Темникова. – Л.: Химия, 1979. – 519 с.
6. *Мельников Н.Н.* Пестициды / Н.Н. Мельников // Химия, технология и применение. М.: Химия, 1987. – 712 с.
7. *Мага І.М.* Визначення диметоату методом тонкошарової хроматографії / І.М. Мага, Б.М. Шагра. – Ужгород: Хімія, 2010. – С. 130–134.
8. *Беккер Г.* Введение в электронную теорию органических реакций / пер. с нем. д.х.н. В.П. Потапова. – М.: Мир, 1977. – 658 с.
9. *Хадсон Р.* Структуры и механизм реакций фосфорорганических соединений / Р. Хадсон. – М.: Мир, 1967. – 358 с.
10. *Картмелл Э.* Валентность и строение молекул / Э. Картмелл, Г. Фоулс. – М.: Химия, 1979. – 258 с.
11. *Ранский А.П.* Комплексный подход к переработке и утилизации отходов различных промышленных предприятий / А.П. Ранский // Металлургическая и горнодобывающая промышленность. – 1999. – №2. – С. 95–97.

Стаття надійшла до редакції 10.10.2011.